



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA – CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – DEQ

MÔNICA CLAUDINO MOREIRA CUNHA

**DISCUSSÃO MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DE BIODIESEL EM
DIESEL**

João Pessoa – PB

2018.

MÔNICA CLAUDINO MOREIRA CUNHA

MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DE BIODIESEL EM DIESEL

Trabalho Final de Curso apresentado à
Coordenação do Curso de Engenharia
Química como requisito necessário para
obtenção do título de Engenharia Química
pela Universidade Federal da Paraíba.

Orientadores: Prof. Drº. Luciano Farias de
Almeida

Prof. Drº. Gênaro Zenaide Clericuzi

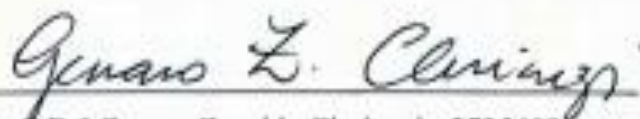
MÔNICA CLAUDINO MOREIRA CUNHA

**DISCUSSÃO MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DE BIODIESEL EM
DIESEL**

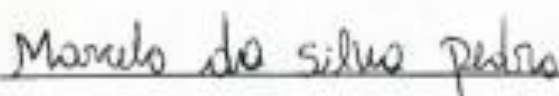
Trabalho Final de Curso apresentado ao curso de
Engenharia Química da Universidade Federal da
Paraíba como requisito parcial para a obtenção do
título de bacharel.

João Pessoa, 30 de outubro de 2018.

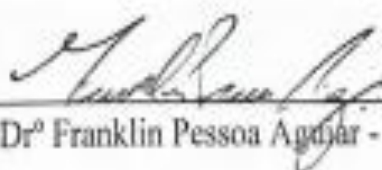
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi - 2735408



Mestrando Marcelo da Silva Pedro – Engenheiro Químico



Dr.º Franklin Pessoa Aguiar - 1882890

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C972d Cunha, Monica Claudino Moreira.

DISCUSSÃO MÉTODOS ANALÍTICOS DE DETERMINAÇÃO DE
BIODIESEL EM DIESEL / Monica Claudino Moreira Cunha. -
João Pessoa, 2018.

48 f. : il.

Orientação: Genaro Zenaide Clericuzi Clericuzi.
Coorientação: Luciano Farias de Almeida Almeida.
Monografia (Graduação) - UFPB/Tecnologia.

1. Diesel, biodiesel, métodos de determinação. I.
Clericuzi, Genaro Zenaide Clericuzi. II. Almeida,
Luciano Farias de Almeida. III. Título.

UFPB/BC

Sumário

Capítulo I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Caracterização da Problemática.....	2
1.2 Objetivos do Trabalho	3
1.2.1 Objetivos Gerais	3
1.2.2 Objetivos Específicos	3
Capítulo II.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Diesel	5
2.1.1 Composição e obtenção	5
2.1.2 Classificação e propriedades	7
2.2 Biodiesel	8
2.2.1 O Biodiesel: Importância energética, econômica e social.....	8
2.2.2 Biodiesel: Definição, Reações e Utilização.....	11
2.2.3 Legislação Vigente e Parâmetros de Qualidade do Biodiesel	13
2.3 Técnicas Analíticas de Determinação	15
2.3.1 Determinação do teor de biodiesel por Cromatografia Gasosa com detector de massa acoplado (GC – MS).....	16
2.3.2 Determinação do teor de biodiesel por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)...	20
2.3.3 Determinação do teor de biodiesel por Espectrometria no Infravermelho.....	23
Capítulo III	29
3. CONSIDERAÇÕES FINAIS	29
Capítulo IV	33
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33

Lista de Figuras

Figura 1- Estruturas químicas das principais substâncias encontradas no óleo diesel.....	6
Figura 2- Reações de obtenção de combustíveis líquidos partindo de gorduras, óleos e ácidos graxos.....	12
Figura 3- Reação de transesterificação de triglicerídeos e seus produtos e subproduto.....	13
Figura 4- Componentes principais de um sistema cromatográfico a gás.....	18
Figura 5- Cromatógrafo gasoso com detector de massa acoplado.....	19
Figura 6- Classificação e aplicação das Técnicas de RMN em função dos campos magnéticos.....	21
Figura 7- Detalhes do protótipo.....	28

AGRADECIMENTOS

A Deus, pois a fé é meu lema e a esperança a âncora lançadas em locais seguros, onde é impossível naufragar os meus sonhos.

Aos meus pais, por sempre me proporcionarem o melhor. E com seus ensinamentos, de humildade e perseverança me fazem acreditar ser sempre uma versão melhor do meu eu.

Aos meus irmãos e Avós, pois sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas.

Aos meus amigos, por estarem sempre ao meu lado, em vitórias e derrotas, acreditando sempre em meu potencial. Com isso me torno uma pessoa mais forte e guerreira.

Aos meus professores, em especial ao Prof. Luciano Almeida, por todas as vezes que me ajudou dando suporte e proporcionando novos aprendizados.

E por fim, não menos importante a PROJEQ por ter me feito enxergar novas perspectivas, novos aprendizados. Tornando-me assim uma pessoa mais profissional e humana também.

“Abrir ciclos e fechar ciclos, em paz e agradecimento”.

(Autor desconhecido)

Resumo

Os países buscam cada dia mais um desenvolvimento sustentável, socialmente justo, ambientalmente correto e economicamente viável. A diversificação das suas matrizes energéticas é parte desse esforço, através de programas como o de produção e consumo do biodiesel é um exemplo desse interesse. A cadeia produtiva do biodiesel ajuda a reduzir a dependência do petróleo estrangeiro, influencia positivamente no uso dos combustíveis fósseis, diminui a emissão de gases do efeito estufa, reduzindo assim a poluição do ar e os riscos relacionados à saúde pública, além de beneficiar a economia dos países produtores. O controle de qualidade e a caracterização desse combustível são fatores de grande importância para o sucesso e a aceitação de qualquer programa de produção e uso do biodiesel. Quando realizados de forma adequada combatem adulterações, proporcionando assim a redução dos impactos ambientais e contribuindo na manutenção do desempenho e da durabilidade de motores e sistema de injeção. Entretanto, grandes desafios são enfrentados, a obtenção de infraestrutura laboratorial para caracterização e controle de qualidade do biodiesel requer elevados investimentos em equipamentos e ensaios. No Brasil, a Lei 11097/05 instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2) a partir de janeiro de 2008 e torna obrigatórias as misturas de 5% até 2013. Antecipando as previsões, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), através de sua Resolução nº 2/2008, tornou obrigatória a adição de 3% de biodiesel ao diesel (mistura B3) a partir de 1º de julho deste ano. Esta medida, além de fortalecer a indústria nacional e reduzir a participação do diesel mineral na matriz energética nacional, visa também escoar a produção nacional de biodiesel. Uma vez adicionado o biodiesel ao óleo diesel de base fóssil em diferentes proporções, estabelecidas por lei, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias e instrumentos que sirvam de meio efetivo para a fiscalização e monitoramento da presença e da concentração do biocombustível na mistura. Nesse contexto, o referente trabalho descreve diferentes alternativas de quantificação dessa mistura, tais como Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM), a Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e do Ultravioleta (UV) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Palavras Chaves: diesel, biodiesel, métodos de determinação.

Abstract

Countries are increasingly seeking sustainable, socially just, environmentally sound and economically viable development. The diversification of its energy matrix is part of this effort, through programs such as the production and consumption of biodiesel is an example of this interest. The biodiesel production chain helps reduce dependence on foreign oil, positively influences the use of fossil fuels, reduces the emission of greenhouse phases, reduces air pollution and risks related to public health, and benefits the economy of producing countries. Quality control and the characterization of this fuel are important factors for the success and acceptance of any biodiesel production and use program. When properly performed, they combat tampering, thus reducing environmental impacts and contributing to the maintenance of the performance and durability of engines and injection systems. However, great challenges are faced, obtaining laboratory infrastructure for the characterization and quality control of biodiesel requires high investments in equipment and testing. In Brazil, Law 11097/05 established the mandatory addition of 2% biodiesel to diesel (blend B2) as of January 2008 and makes 5% mixtures mandatory by 2013. In anticipation of the forecasts, the National Policy Council (CNPE), through its Resolution no. 2/2008, made it mandatory to add 3% biodiesel to diesel (blend B3) as of July 1st of this year. This measure, in addition to strengthening the national industry and reducing the share of mineral diesel in the national energy matrix, also aims to drain the national biodiesel production. Once biodiesel has been added to the fossil-based diesel fuel in different proportions, established by law, it is necessary to develop methodologies and instruments that serve as an effective means of monitoring and monitoring the presence and concentration of biofuel in the blend. In this context, the reference work describes different alternatives for quantification of this mixture, such as High Resolution Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (HRC-MS), Infrared (IR) and Ultraviolet (UV) Region Spectroscopy and Resonance Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

Keywords: diesel, biodiesel, determination methods.

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO

1.1 Caracterização da Problemática

Os países naturalmente buscam um desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. Parte desse esforço se concentra na diversificação das suas matrizes energéticas através de programas como o de produção e consumo do biodiesel. A cadeia produtiva do biodiesel pode ajudar a reduzir a dependência do petróleo estrangeiro, influenciar positivamente no uso dos combustíveis fósseis, mitigar a emissão de gases do efeito estufa, reduzir a poluição do ar e os riscos relacionados à saúde pública e beneficiar a economia doméstica dos países produtores.

O biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de óleos vegetais ou gorduras animais, podendo ser utilizado como um substituto do diesel. É sintetizado a partir da conversão dos ácidos graxos livres a ésteres de ácidos graxos através de reações de saponificação, transesterificação, hidrólise ou esterificação. A reação tipicamente usada para a produção de biodiesel tem como subprodutos a água e a glicerina. A concentração de glicerina pode indicar a qualidade do biodiesel. Esta pode estar sob a forma de glicerina livre ou glicerina ligada na forma de glicerídeos.

Tendo em vista a busca por formas de energias renováveis e limpas, o Biodiesel tem provado ser uma proposta cada vez mais viável como um substituir o petrodiesel devido a características como alto ponto de fulgor, excelente lubricidade e número de cetano elevado, para além de econômicas vantagens ambientais, vindo de uma renovável matriz, sendo biodegradável e ajudando a reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa.

Em 2004, foi lançado no Brasil o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel. A lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005, dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira. A lei determina a adição mínima obrigatória de 5% de biodiesel ao óleo diesel a partir de janeiro de 2013. A Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), órgão regulador, aponta para a necessidade de se avaliar a qualidade desta mistura a partir da realização de análises laboratoriais e emissão de Boletim de Conformidade.

A qualidade do biocombustível está ligada diretamente pelas características da própria matéria prima (óleos, gorduras e ácidos graxos); pelos processos produtivos do biodiesel e pelas condições de estocagem e transporte. O monitoramento contínuo destes parâmetros de

qualidade tanto na fabricação como no ponto de venda é de vital importância para a redução do desgaste e melhoria do desempenho nos motores dos veículos que utilizam este tipo de combustível. Os principais problemas decorrentes do uso de biodiesel de baixa qualidade podem ser detectados através de falhas no funcionamento do motor, tais como, entupimento de injetores, envenenamento catalítico e vazamento de combustível, além promover também a corrosão de peças metálicas, desgaste de peças de borracha do motor e aumento na emissão de SO_2 . Estes problemas geram prejuízos ao consumidor e ao meio-ambiente.

Uma vez que se costuma adicionar biodiesel ao óleo diesel de base fóssil em diferentes proporções, estabelecidas por lei, faz-se mister o desenvolvimento de metodologias e instrumentos que sirvam de meio efetivo para a fiscalização e monitoramento da presença e da concentração do biocombustível na mistura. Dentre as ferramentas analíticas disponíveis para identificação e quantificação de compostos em misturas, pode-se destacar a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM), a Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e do Ultravioleta (UV) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN), neste presente trabalho serão realizadas uma revisão na bibliografia sobre essas diferentes técnicas, identificando pontos de consenso, bem como controvérsias, regiões de sombra e lacunas que merecem ser esclarecidas.

1.2 Objetivos do Trabalho

1.2.1 Objetivos Gerais

Este trabalho teve como objetivo principal, através de uma revisão bibliografia, analisar as diferentes metodologias das técnicas analíticas para determinação do biodiesel no óleo diesel.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Revisar a bibliografia sobre métodos de determinação de biodiesel no diesel;
- Ter o conhecimento prévio das metodologias;
- Analisar vantagens e desvantagens dos métodos analíticos estudados.

Capítulo II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Diesel

2.1.1 Composição e obtenção

O diesel é um combustível fóssil constituído de uma mistura de compostos derivados do petróleo chamados de destilados médios, sendo que estes compostos se situam entre as frações mais pesadas que a gasolina e mais leves que os óleos lubrificantes. Ele é constituído principalmente por hidrocarbonetos saturados (parafínicos e naftênicos) e aromáticos, que destilam na faixa de temperatura de 130 a 380 °C ^[1]. A distribuição relativa dos hidrocarbonetos neste combustível depende do processo de estocagem e do esquema de processamento do combustível, visto que nas refinarias, para suprir a demanda no mercado, há uma variação na composição de hidrocarbonetos em função da estação do ano. Assim, quando o clima está mais frio, as refinarias incluem um teor maior de componentes com baixa faixa de temperatura de ebulição e um teor maior de componentes com elevada faixa de temperatura de ebulição para estações mais quentes ^[2].

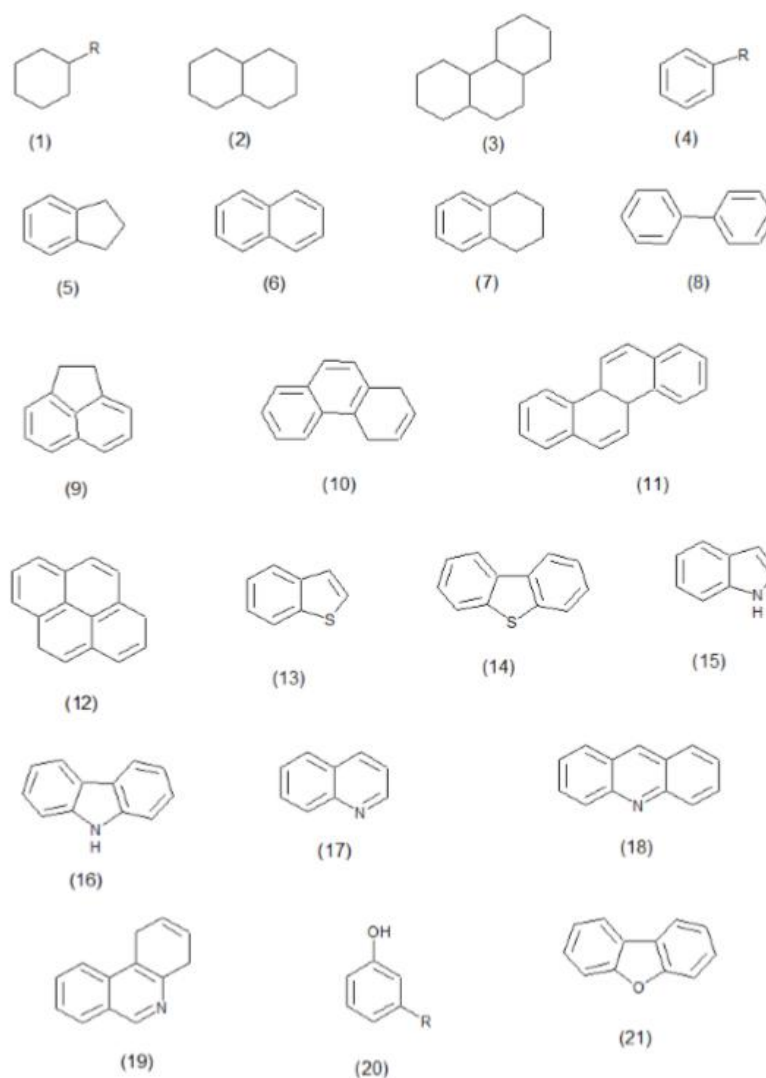
Dentre os constituintes do óleo diesel, os hidrocarbonetos saturados de cadeias longas de alcanos de C10 a C20 são os majoritários, com faixas de temperatura de ebulição variando de 174 a 344 °C. E também estão presentes os cicloalcanos alquilados, tais como os alquilciclohexanos, os decahidronaftalenos e os perhidrofenantrenos (Figura 1). Os teores de componentes naftênicos dependem da natureza do óleo cru e das misturas estocadas, bem como dos parâmetros de processamento ^[2].

Os compostos aromáticos presentes no óleo diesel incluem os alquilbenzenos, indanos, naftalenos, tetralenos, bifenís, acenaftenos, fenantrenos, crisenos e pirenos (Figura 1) ^[2], sendo que os presentes em maior abundância são os diaromáticos com estrutura do tipo naftaleno. Além destes três tipos de hidrocarbonetos, que na sua estrutura química apresentam somente carbono e hidrogênio, existem em menor quantidade compostos que apresentam heteroátomos tais como enxofre, nitrogênio e oxigênio.

É possível a obtenção de óleo diesel sintético a partir de carvão no processo coal-to-liquid (CTL), de gás natural no processo gas-to-liquid (GTL) e de biomassa no processo biomass-to-liquid (BTL). Para criar o combustível no processo CTL, primeiro o carvão é misturado com oxigênio e vapor d'água sob alta temperatura e alta pressão para produzir monóxido de carbono e hidrogênio. O segundo passo, conhecido como síntese de Fischer -

Tropsch, usa um catalisador para transformar o gás em um óleo bruto sintético, que depois será mais refinado. Concomitantemente, ocorre também geração de outras substâncias que podem ser usadas pela indústria química. De modo análogo, os processos GTL e BTL levam à produção de óleo diesel ^[3].

Figura 1 - Estruturas químicas das principais substâncias encontradas no óleo diesel: (1) alquilhexano, (2) decahidronaftaleno, (3) perhidrofenantreno, (4) alquilbenzeno, (5) indano, (6) naftaleno, (7) tetraleno, (8) bifenil, (9) anafteno, (10) fenantreno, (11) criseno, (12) pireno, (13) benzotiofeno, (14) dibenzotiofeno, (15) indol, (16) carbazol, (17) quinolina, (18) acridina, (19) fenantridina, (20) alquilfenol, (21) dibenzofurano.



Fonte: E. W. de Menezes, R.da Silva, R. Cataluña, R. J.C. Ortega. *Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. Fuel*, 2006, 85, 815–822.

2.1.2 Classificação e propriedades

Ao redor do mundo o óleo diesel costuma ser dividido em duas categorias representativas: automotiva e marítima. Ambas com subdivisões para usos específicos, permitindo sua adequação às necessidades ambientais e dos usuários. No Brasil, de acordo com a Resolução ANP nº 42/2009, os óleos diesel de uso rodoviário classificam-se em ^[4]:

(a) Óleo diesel A: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, sem adição de biodiesel.

(b) Óleo diesel B: combustível produzido por processos de refino de petróleo e processamento de gás natural destinado a veículos dotados de motores do ciclo diesel, de uso rodoviário, com adição de biodiesel no teor estabelecido pela legislação vigente.

As seguintes nomenclaturas são atribuídas aos óleos diesel A e B, conforme o teor máximo de enxofre:

(a) Óleo diesel A S50 e B S50: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 50 mg/kg.

(b) Óleo diesel A S500 e B S500: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 500 mg/kg.

(c) Óleo diesel A S1800 e B S1800: combustíveis com teor de enxofre, máximo, de 1.800 mg/kg.

Para diferenciar visualmente o óleo diesel S1800 dos demais, desde 2003, é adicionado um corante vermelho. Além do óleo diesel automotivo comum, são fabricados no Brasil, pela Petrobrás, o óleo diesel aditivado, podium e inverno. A Petrobrás também produz, além de diferentes tipos de óleo diesel automotivo, o óleo diesel marítimo e o padrão.

O óleo diesel automotivo pode ser encontrado, como o óleo diesel aditivado e o de referência. O aditivado é um combustível com características otimizadas que contém um pacote multifuncional de aditivos. Os aditivos usados em óleo diesel têm múltiplos propósitos que podem ser agrupados em quatro categorias principais: melhoria do desempenho do motor (melhoram o número de cetano, limpam os bicos injetores, lubrificam peças e suprimem

fumaça); melhoria da manipulação do combustível (têm ação antiespumante, inibem o congelamento de água, melhoram as propriedades em baixas temperaturas e reduzem o arraste); melhoria da estabilidade do combustível (antioxidantes, estabilizadores e dispersantes); e controle de contaminantes (biocidas, inibidores de corrosão, e compostos que quebram emulsões). O óleo diesel de referência é destinado especialmente às companhias montadoras de veículos a óleo diesel, que o utilizam para a homologação de motores nos ensaios de consumo, desempenho e emissões ^[5,6].

No caso marítimo, subgrupos de óleo diesel como o marítimo comercial e o especial para a Marinha são disponibilizados. Destes, o primeiro, que tem emprego em motores diesel de embarcações marítimas, difere do óleo diesel automotivo comercial por apresentar especificação do ponto de fulgor julgada mais segura para os propósitos marítimos. O tipo especial é produzido para atender necessidades militares, apresentando características mais rígidas de ignição, volatilidade, escoamento a baixas temperaturas e teor de enxofre, devido às condições adversas de seu uso ^[6].

Em geral, a formulação deste combustível é realizada por meio da mistura de diversas frações provenientes das etapas de processamento do petróleo bruto, sendo as proporções destes componentes ajustadas de forma a enquadrar o produto dentro das especificações legais e garantir um bom desempenho dos motores. A composição do óleo diesel, sendo assim deve-se apresentar as seguintes características: qualidade de ignição de maneira que a combustão se inicie o mais rápido, após a injeção, proporcionar queimam limpa e completa produzindo o mínimo de resíduos, depósitos e cinzas, além de proporcionar segurança e facilidade no manuseio e estocagem. Além da redução do teor de enxofre, o número de cetano e a destilação também são parâmetros fundamentais para garantir um melhor desempenho do motor ^[7].

2.2 Biodiesel

2.2.1 O Biodiesel: Importância energética, econômica e social.

As mudanças climáticas estão sendo colocadas como um dos principais desafios para a humanidade no século XXI, ao lado de outros temas já presentes na agenda pública, como é o caso do combate à pobreza e da geração de trabalho decente. A preocupação específica com

relação ao clima diz respeito ao aquecimento global “efeito estufa”, que é gerado pelo excesso de emissão de CO₂ na atmosfera. Grande parte deste excesso deriva do modelo energético global, cuja matriz tem como fonte principal de matéria-prima os recursos naturais não renováveis, especialmente o petróleo ^[8].

É neste contexto que ganha importância a discussão do papel dos biocombustíveis, enquanto alternativa à atual matriz energética mundial. O termo biocombustível remete à ideia do uso de produtos energéticos limpos e sustentáveis, podendo significar a transição de um modelo ancorado, fundamentalmente, no petróleo para um modelo assentado no uso de produtos de origem animal e vegetal renovável e sustentáveis.

Desta forma, os biocombustíveis aparecem como portadores de promissoras oportunidades para diversos países e segmentos sociais, sobretudo aqueles ligados à produção agrícola. Este é o caso do Brasil, que, no último relatório sobre desenvolvimento do Banco Mundial, ganhou menção especial, ao ser considerado o maior e mais eficiente país produtor de biocombustíveis no mundo, devido ao sistema de produção de cana-de-açúcar a baixo custo ^[9].

O uso de óleos vegetais para prover colônias tropicais pertencentes a países europeus, especialmente as da África, com certo grau de autossuficiência energética, é citado na literatura até a década de 1940. Países como Bélgica, França, Itália, Reino Unido e Alemanha tinham interesse no tema da independência energética. Óleos vegetais também foram usados como combustíveis emergenciais e para outros propósitos durante a Segunda Guerra Mundial. Cumpre destacar o importante papel exercido pela Bélgica e sua antiga colônia, o Congo. Uma patente belga obtida em 1937 por G. Chavanne, da Universidade de Bruxelas, constitui o primeiro relato sobre o que hoje é considerado biodiesel. Ela descreve o uso de ésteres etílicos de óleo de palma (embora outros óleos e ésteres metílicos sejam mencionados) como combustível para motores diesel. Esses ésteres foram obtidos mediante transesterificação do óleo com catálise ácida ^[10].

Após isso, publicou-se em 1942 um extenso relatório concernente à produção e uso de éster etílico de óleo de palma como combustível, onde se descreveu provavelmente o primeiro teste de ônibus urbano operando com biodiesel experiência realizada em linha comercial de passageiros, passando por Bruxelas, no verão de 1938. Na Europa o biodiesel começou a ganhar expressão nos anos 1980, quando a Áustria iniciou a produção de biodiesel por meio de cooperativas agrícolas. Ao longo dos anos 1990, plantas de escala industrial do biodiesel foram abertas em diversos países europeus. O termo “biodiesel” aparece na literatura científica pelo menos desde 1988 quando um artigo chinês, sumariado na publicação

Chemical Abstracts, abordou as propriedades de um “bio-diesel” produzido com óleo de algodão ^[10].

O processo de produção de óleo biodiesel remonta a mais de um século, sendo o ano de 1900 o marco de sua possibilidade de utilização comercial, quando o pesquisador alemão Rudolf Diesel fez os primeiros testes em carros, cujos motores poderiam passar a ser movidos através de óleo vegetal ^[10,11].

Em 13 de janeiro de 2005 foi publicada a Lei 11.097, que dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira através do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB). O PNPB está promovendo a entrada do biodiesel no mercado nacional, gerando uma significativa economia para o Brasil, através da redução das importações do diesel de petróleo, além de sua contribuição para a preservação do meio ambiente e promoção da inclusão social de milhares de brasileiros ^[8,12,13].

Para que haja um melhor entendimento do aspecto econômico, é importante ressaltar que a importação de diesel, em 2002, correspondeu a 16,3% do mercado e gerou nos últimos anos, um custo anual da ordem de US\$ 1,2 bilhão, isso sem levar em consideração o diesel produzido a partir do petróleo importado, que chega a cerca de 8% do total de diesel consumido no país. No aspecto ambiental, a utilização de biodiesel como combustível é mais vantajosa que a do diesel petroquímico, uma vez que o biodiesel não contém enxofre em sua composição. O enxofre emitido está sob forma de dióxido (SO₂) e junto com a fuligem produzida torna a atmosfera ácida e redutora, prejudicando o solo, cursos de águas plantas e animais ^[8].

No aspecto social, o cultivo de oleaginosas e a produção industrial de biodiesel, ou seja, a cadeia produtiva do biodiesel apresenta grande potencial de geração de empregos, o que promove, direta e indiretamente, a inclusão social. As regras previstas no PNPB permitem a produção de biodiesel a partir de diferentes oleaginosas e rotas tecnológicas, possibilitando a participação do agronegócio e da agricultura familiar, os quais apresentam amplo potencial produtivo. No semiárido brasileiro e na região Norte, a inclusão social promovida deve ser ainda mais evidente. Além dos benefícios para pequenos e médios agricultores, a implantação do campo industrial necessário para atender à demanda de biodiesel deve gerar milhares de empregos diretos e indiretos ^[14].

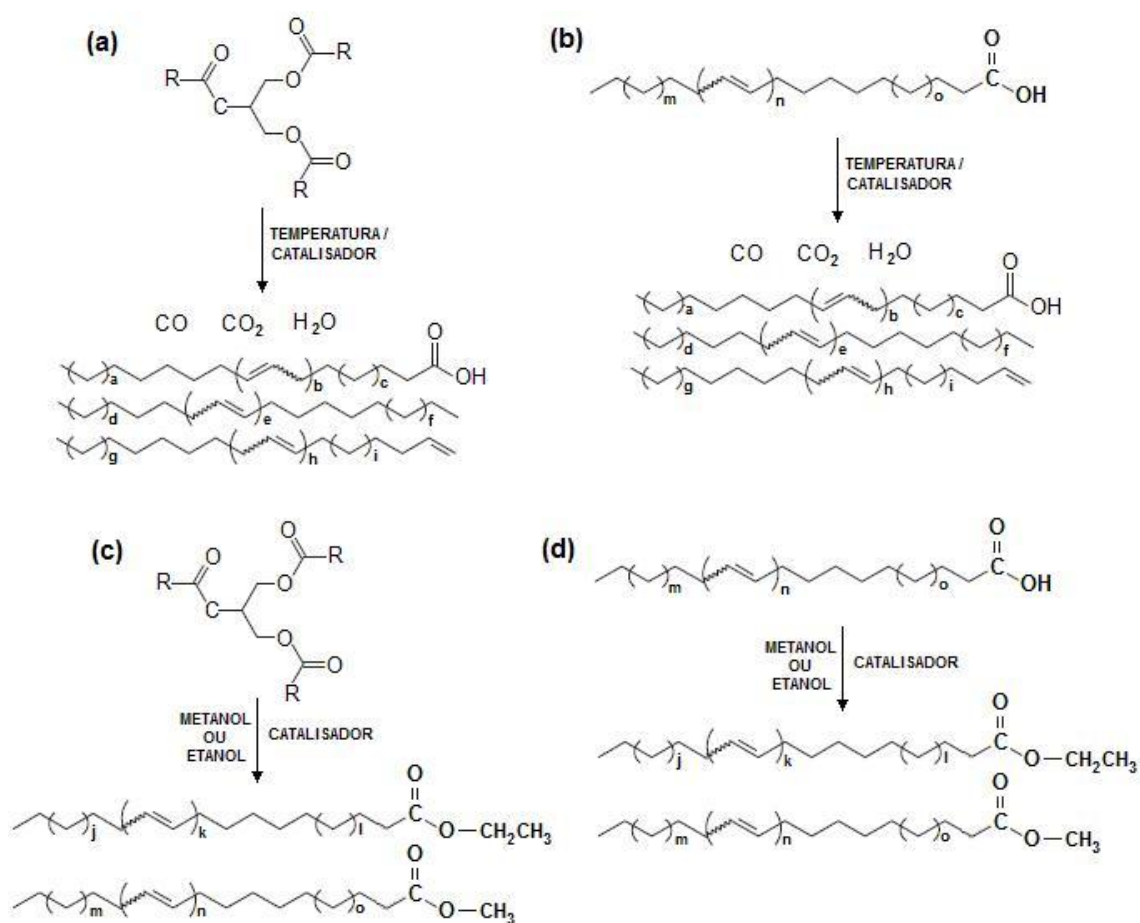
Diante do exposto, é fácil verificar a importância da produção de biodiesel e do desenvolvimento de tecnologias inerentes a essa produção como formas de alavancar o

desenvolvimento sustentável, o crescimento econômico e social e também projetar o país no cenário internacional como uma potência na produção de biocombustíveis.

2.2.2 Biodiesel: Definição, Reações e Utilização.

Por definição, biodiesel é um substituto natural do diesel de petróleo, que pode ser produzido a partir de fontes renováveis como óleo vegetais, gordura animais e óleos utilizados para cocção de alimentos (fritura). Quimicamente, é definido como éster monoalquilico de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzida, juntamente com a glicerina, através da reação de triacilglicerois (ou triglicerídeos) como etanol ou metanol, na presença de um catalisador ácido ou básico ^[15]. As principais transformações químicas de óleos, gorduras ou ácidos graxos, em produtos que podem ser utilizados em escala industrial como combustível, são o craqueamento de óleos (ou pirólise); craqueamento de ácidos graxos; transesterificação de óleos ou gorduras e a esterificação de ácidos graxos. As reações são ilustradas (Figura 2).

Figura 2 - Reações de obtenção de combustíveis líquidos partindo de gorduras, óleos e ácidos graxos. a) Craqueamento de óleos e gorduras; b) craqueamento de ácidos graxos; c) transesterificação de óleos ou gorduras e d) esterificação de ácidos graxos.

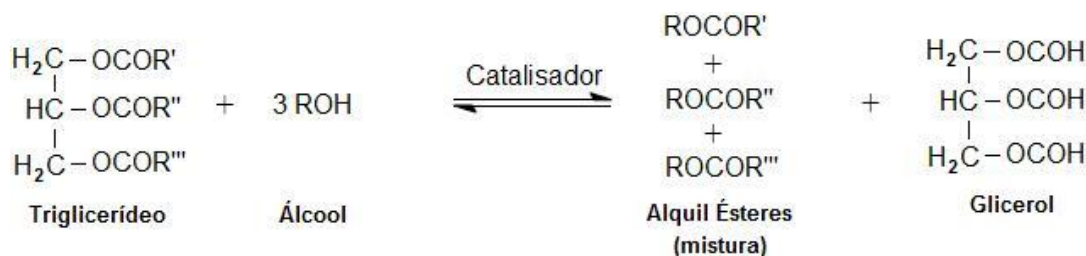


Fonte: F. Ma, M. A. Hanna. *Bioresource Technology*, vol. 70, p 1-15, 1999.

O principal processo industrial para obtenção de biodiesel é a transesterificação também conhecida como alcoólise, consiste na reação entre um éster e um álcool, com formação de outro éster e outro álcool (*Figura 3*). Devido a sua versatilidade, ela é utilizada em muitos

processos industriais conhecidos e explorados há muitos anos. Podemos citar como exemplos os processos de obtenção do tereftalato de polietileno (PET) e de resinas alquídicas ^[16].

Figura 3: Reação de transesterificação de triglicerídeos e seus produtos e subprodutos.



Fonte: F. Ma, M. A. Hanna. *Bioresource Technology*, vol. 70, p 1-15, 1999.

A transesterificação para a produção de biodiesel ocorre na presença de catalisadores do tipo bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos.

A reação tipicamente usada para a produção de biodiesel (transesterificação) tem como subprodutos a água e a glicerina. O biodiesel obtido pode ser usado puro ou misturado ao diesel petroquímico em qualquer proporção (diluição) para criar a mistura combustível-biodiesel. A mistura de 2% de biodiesel ao diesel de petróleo é chamada de B2 e assim sucessivamente, até o biodiesel puro, denominado B100 ^[16].

2.2.3 Legislação Vigente e Parâmetros de Qualidade do Biodiesel

Para garantir a qualidade do biodiesel é necessário estabelecer padrões de qualidade, objetivando fixar teores limites dos contaminantes que não venham prejudicar a qualidade das emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Devem ser monitoradas também possíveis degradações do produto durante o processo de estocagem.

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de colza. Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países. Atualmente o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (*American Society of Testing and Materials*), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do Comitê Europeu de

Normalização (*Comité Européen de Normalisation* - CEN) figuram como os mais conhecidos e são geralmente usados como referência ou base para outros padrões ^[17].

No Brasil, a Lei 11097/05 instituiu a obrigatoriedade da adição de 2% de biodiesel ao diesel (mistura B2) a partir de janeiro de 2008 e torna obrigatórias as misturas de 5% até 2013. Antecipando as previsões, o Conselho Nacional de Políticas Energéticas (CNPE), através de sua Resolução nº 2/2008, tornou obrigatória a adição de 3% de biodiesel ao diesel (mistura B3) a partir de 1º de julho deste ano. Esta medida, além de fortalecer a indústria nacional e reduzir a participação do diesel mineral na matriz energética nacional, visa também escoar a produção nacional de biodiesel ^[18].

As especificações do B100, a ser misturado com o diesel mineral, são estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de 2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos. Os padrões de qualidades presentes nesta resolução foram constituídos com base nas normas ASTM D6751 e EN 14214, a mistura óleo diesel/biodiesel tem sua especificação estabelecida pela resolução ANP 15/2006 ^[18].

A qualidade do biodiesel pode sofrer variações conforme as estruturas moleculares dos seus ésteres constituintes ou devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica do alquiléster derivado do ácido ricinoléico proveniente da mamona ^[19].

Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular ^[19].

A partir dos métodos analíticos aplicados na avaliação da qualidade do biodiesel podem-se obter informações importantes a respeito da seleção da matéria prima, do processo fabril e do armazenamento, bem como do desempenho do biodiesel como combustível e da qualidade das suas emissões.

A análise das várias impurezas do biodiesel em testes industriais básicos é realizada geralmente por cromatografia gasosa (GC). A GC é capaz de prover informação qualitativa e quantitativa sobre os contaminantes do biodiesel, de modo altamente confiável. Métodos concorrentes, que apresentam a vantagem de reduzir o tempo de análise, comparativamente à GC, empregam a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Nesse contexto, encontram-se procedimentos com HPLC para estudo de conversão da reação e determinação do teor de glicerídios e ésteres metílicos; para determinação da quantidade de glicerol livre e de álcool residual; e para quantificação de impurezas e estudo cinético da reação. Métodos de análise simultânea dos produtos da transesterificação – glicerídios, glicerol e ésteres metílicos –, usando cromatografia de permeação em gel (GPC), representam outra possibilidade ^[19].

Métodos espectroscópicos são cada vez mais utilizados com o propósito de controlar a qualidade de substâncias. Um exemplo é a aplicação da ressonância magnética nuclear de hidrogênio (¹H NMR) na determinação do rendimento da reação de transesterificação. A espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) serve também como exemplo, sendo valiosa por diversas razões: facilidade operacional, rapidez de medida, caráter não-destrutivo, acurácia e confiabilidade. Ela tem sido usada rotineiramente em análises da composição de ácidos graxos em oleaginosas, além de encontrar outras aplicações no campo dos óleos e das gorduras. Demonstrou-se que é possível monitorar a alcoólise com espectroscopia NIR, auxiliada por sonda de fibra óptica. Foram relatadas as diferenças entre os espectros NIR dos óleos vegetais (óleo de soja) e dos seus ésteres metílicos, assim como resultados sobre o uso potencial dessas diferenças espectrais para monitoramento da progressão e do ponto de encerramento da transesterificação ^[20].

2.3 Técnicas Analíticas de Determinação

Metodologias para controle de qualidade do biodiesel estão sendo desenvolvidas e estudadas cada vez mais nas últimas décadas. Técnicas analíticas como a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM), a Espectrometria na Região do Infravermelho (IV) e no Ultravioleta (UV) e a Ressonância

Magnética Nuclear (RMN) são as mais usadas na identificação e quantificação do biodiesel no diesel ^[21].

Particularmente necessárias são as ferramentas desenvolvidas para a medida do percentual de biodiesel em óleo diesel. O óleo diesel apresenta os maiores índices de não conformidade entre os combustíveis rodoviários do mercado brasileiro, segundo dados recentes do Programa Nacional de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC).

2.3.1 Determinação do teor de biodiesel por Cromatografia Gasosa com detector de massa acoplado (GC – MS)

A espectrometria de massas (do inglês *Mass Spectrometry – MS*) é uma técnica analítica que apresenta características como alta seletividade e sensibilidade, fornecendo informações sobre massas moleculares e estrutura química dos analitos, posicionando-se como uma poderosa ferramenta para a identificação de compostos presentes em amostras complexas ^[22].

Desde os primeiros estudos de J.J. Thomsom (1912) a espectrometria de massas tem sido objeto de incontáveis melhorias. Em 1958, a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas revolucionou a análise de compostos voláteis. Na década de 1980, aconteceu outra revolução pelo desenvolvimento e uso de técnicas de ionização para moléculas não voláteis, complexas e de pesos moleculares altos por meio do uso de novas técnicas de ionização ambiente, que permitem a análise direta ou o mínimo preparo da amostra ^[23]. A espectrometria de massas, tornou-se uma técnica indispensável em várias áreas por sua fácil manutenção e pela introdução de instrumentos comerciais com menor custo. Na indústria de biotecnologia, a espectrometria de massa é utilizada para analisar proteínas, oligonucleótidos e polisacáridos. Na indústria farmacêutica, usa-se em todo o processo de desenvolvimento de fármacos (descoberta de compostos, análise estrutural, desenvolvimento sintético e química combinatória, dentre outros) ^[24].

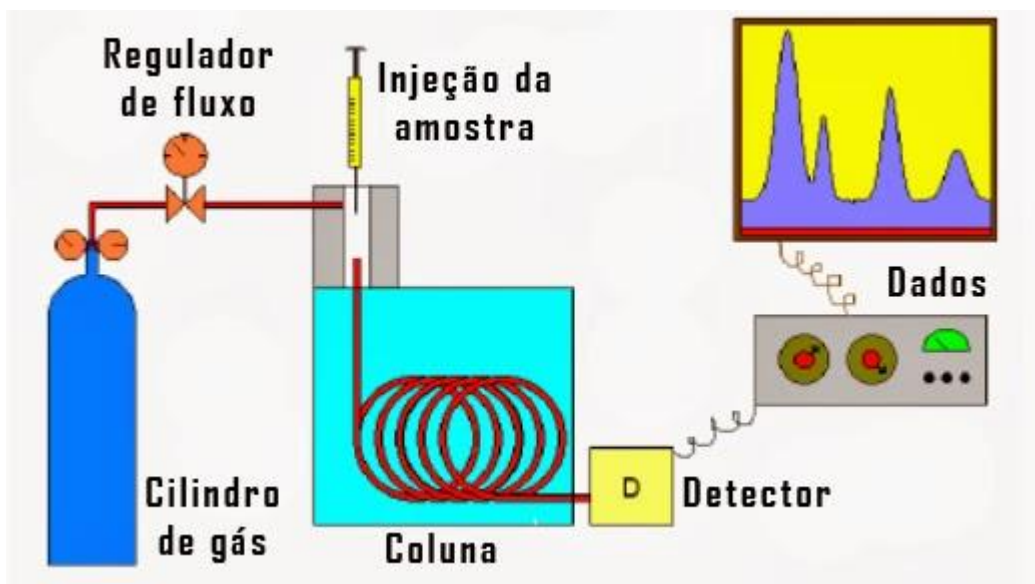
Segundo a Central Analítica da USP, os espectrômetros de massa constam de quatro partes básicas: um sistema de manipulação para introduzir a amostra desconhecida no equipamento; uma fonte de íon, na qual é produzido um feixe de partículas proveniente da amostra; um analisador que separa partículas de acordo com a massa; um detector, no qual os íons separados são recolhidos e caracterizados. A amostra pode ser inserida diretamente na

fonte de ionização (amostras puras) ou através de cromatografia acoplada ao espectrômetro de massa, que pode ser Cromatografia Líquida de Alta Performance, Cromatografia Gasosa (GC) ou eletroforese capilar, permitindo que uma amostra complexa (mistura) seja separada em seus constituintes que entram sequencialmente no espectrômetro de massa, permitindo assim a análise individual de cada um dos seus compostos ^[25].

A partir da ionização de moléculas da amostra aplicada em um espectrômetro de massa, os íons se movimentam ao longo de um campo eletromagnético e são captados pelo detector. Valores de razão massa/carga (m/z) são determinados para cada íon ^[26]. Espectrômetros de massa podem ser acoplados a outros equipamentos, dependendo da substância a ser analisada para aumentar a precisão dos resultados ^[27]. A preferência em utilizar MS a outros métodos consiste em sua alta especificidade, precisão e habilidade de lidar com misturas complexas ^[26]. Por volta de 1970, a cromatografia gasosa (*GC – Gas Chromatography*) foi acoplada diretamente a MS e se tornou um poderoso método de identificação de compostos apolares ^[27].

A separação por cromatografia a gás se baseia na distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) e uma fase móvel gasosa. A amostra em sua forma gasosa ou líquida, por meio de um sistema de injeção é introduzida em uma coluna contendo a fase estacionária. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e arrasta a substância volatilizada através da coluna. A interação entre as substâncias da amostra e a fase estacionária possibilita que os analitos tenham velocidade de migração diferentes, desta forma separando as substâncias da amostra. No detector, geram um sinal para o sistema de registro ^[28].

Figura 4 - Componentes principais de um sistema cromatográfico a gás.



Fonte: <https://www.todamateria.com.br/cromatografia/>

A cromatografia a gás é uma técnica com um poder de resolução excelente, o que torna possível a análise de dezenas ou até mesmo centenas de componentes de uma amostra. Também é uma técnica associada a limites de detecção baixos que permite a utilização de pequenas quantidades de amostras mesmo em analitos de concentração na ordem de pictogramas por mililitros ou ainda menores ^[29].

Apesar de todas as vantagens, algumas considerações devem ser avaliadas para obtenção dos melhores resultados. Os analitos que serão quantificados por essa técnica devem ser facilmente volatilizados e termicamente estáveis, sendo que técnicas de derivatização podem ser utilizadas para melhorar essas características nas substâncias que serão analisadas ^[28].

Figura 5 - Cromatógrafo gasoso com detector de massa acoplado.



Fonte: <http://www.ufff.br/centralbio/laboratorio/equipamentos/gcms/>

Revisando a literatura, estudos sobre a (GC-MS) para as amostras de diesel: biodiesel, foram encontradas poucas publicações onde o objetivo central não era a análise de biodiesel em diesel, a grande maioria utilizava estas técnicas para o acompanhamento da produção de biodiesel.

Em 2007, Faria e colaboradores desenvolveram uma pesquisa com o objetivo de desenvolver e validar uma metodologia de análise de misturas biodiesel: diesel empregando CGAR-EM no modo de análise por monitoramento seletivo de íons (MSI). Além do controle de qualidade do combustível, esta metodologia pode ser empregada no estudo de estabilidade da mistura e das condições adequadas de estocagem.

Os resultados foram satisfatórios, o método mostrou-se adequado uma vez que o teor de biodiesel nas misturas biodiesel-diesel a serem analisadas mantém-se acima do limite de quantificação encontrado. Além disto, o método de quantificação proposto apresentou uma

boa recuperação, visto que para uma mistura de biodiesel: diesel de 1,9 %, o erro relativo foi inferior a 10 % ^[30].

O método de monitoramento seletivo de íons (MSI) pela técnica de espectrometria de massas acoplada à cromatografia em fase gasosa (CG-EM) oferece a vantagem de identificar de forma rápida e precisa os componentes minoritários de uma mistura complexa, inclusive prevendo problemas de adulteração e possibilitando o uso de marcadores, como já realizado anteriormente em fármacos, produtos naturais, e recentemente em estudo semelhante de validação de técnica em biodiesel ^[31].

2.3.2 Determinação do teor de biodiesel por Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

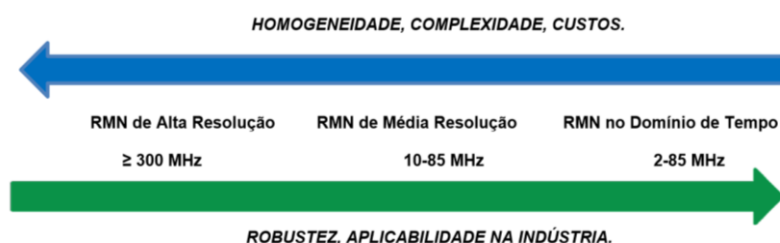
A Ressonância Magnética Nuclear é um método espectroscópico observado inicialmente em 1946 pelos pesquisadores Felix Bloch e Edward Purcell de forma independente, onde eles demonstraram que os núcleos absorvem radiação eletromagnética em um campo magnético intenso, como consequência do desdobramento de níveis de energia induzido pelo campo magnético. Para isso, observaram sinais de absorção de radiofrequência (rf) da água e da parafina respectivamente. Em 1952 ganharam o prêmio Nobel de física por essa descoberta, desde então, a RMN vem sendo amplamente utilizada em diversas áreas. ^[32]

Segundo o Nobel Foundation, a grande contribuição da RMN para a química foi reconhecida com os Prêmios Nobel de Química, em 1991, recebido pelo químico suíço Richard Ernst, pelo desenvolvimento da técnica de pulso e RMN multidimensional. Em 2002, foi a vez do químico suíço Kurt Wüthrich, premiado devido ao desenvolvimento da metodologia de determinação de estrutura de proteínas em solução por RMN, e em 2003 Paul Lauterbur e o físico Peter Mansfield o Prêmio Nobel de Medicina com a descoberta da técnica de tomografia por RMN.

Atualmente a RMN é usada para identificação de misturas e na elucidação estrutural desde moléculas simples às mais complexas, como polímeros ou biopolímeros, estudos de cinética de reações químicas, aplicações industriais como o monitoramento de reações para a formação do biodiesel e análises quantitativas sem recorrer a pré-tratamentos ou qualquer tipo de separação física entre as amostras ^[33,34].

A RMN pode ser dividida em três categorias: RMN de alta resolução (RMN AR), RMN de média resolução (RMN MR) e RMN de baixa resolução RMN BR, ou RMN no domínio do tempo (RMN DT) ^[35].

Figura 6: Classificação e aplicação das Técnicas de RMN em função dos campos magnéticos.



Fonte: Referência^[35]

A RMN de alta resolução (RMN AR) é reconhecida como uma das mais poderosas ferramentas de análises estruturais. Por utilizar campos magnéticos de alta intensidade (acima de 100 MHz) a RMN AR é muito aplicada na identificação de misturas e na elucidação estrutural de moléculas ^[35, 36,37].

A RMN de média resolução (RMN MR) opera em campos magnéticos (B_0) de 0,25 a 2,1 T, é classificada entre a RMN AR e RMN no domínio do tempo (RMN DT), sendo sua principal aplicação para o monitoramento de reações e técnicas hifenadas ^[35].

Já a RMN DT possui campos magnéticos de baixa intensidade e poucos homogêneos, por utilizar ímãs permanentes que operam entre 0,05 a 2,1 T. A RMN no domínio do tempo, ou de baixa resolução ou ainda de baixo campo, tem como aplicações típicas medidas de relaxometria e difusibilidade 10. Por ser um equipamento robusto, de custo relativamente baixo e de fácil operação a RMN DT é utilizada com ferramenta analítica padrão no controle de qualidade, bastante aplicada em ambientes industriais ^[35].

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear é um método primário de análise e pode ser utilizada para a quantificação de diversos produtos. Para realizar a quantificação, é

importante que a substância seja inerte e com baixa volatilidade, já que durante o tempo de aquisição a concentração da substância pode ser afetada.

Um dos métodos para realizar a quantificação por RMN é a integração do sinal referente à parte que se deseja quantificar. Na integração do sinal deve-se levar em conta a intensidade do sinal, que é diretamente proporcional ao número de núcleos que absorvem naquela determinada frequência e também a concentração molar. Essa é uma grande vantagem para a RMN em relação aos outros métodos espectroscópicos em análises quantitativas, já que métodos como infravermelho necessitam de um fator de resposta como a absorvidade molar para fazer a quantificação.

Entretanto a análise quantitativa pode ser afetada pela falta de homogeneidade do campo magnético. Por isso é importante que se tenha um campo magnético homogêneo. Além de que, as integrais da RMN, são calculadas pela soma das intensidades dos dados que definem a região que será integrada. Para isso é importante que tenha uma linha base com intensidade baixa para que não haja interferência na quantificação.

A vantagem de se utilizar um equipamento de RMN é o baixo custo da análise, no qual não é necessário o uso de solvente, como na titulação e nem criogênicos, como é o caso de um magneto supercondutor, o que poderia ser aplicado em análises de rotina indústrias.

Quando se deseja quantificar um determinado composto, numa amostra constituída de vários componentes, é necessário que exista diferenças entre os tempos de relaxação do analito e os outros componentes da amostra. Porém, conforme os tempos de relaxação dos compostos de uma mesma amostra tornam-se similares, como é o caso do biodiesel e do Diesel mineral, que apresentam mobilidades moleculares bastante semelhantes, aumenta a dificuldade da técnica em distinguir e quantificar seus componentes individualmente^[38].

Com tudo, métodos computacionais são utilizados para minimizar o problema para fazer uma análise global dos dados, tais como a calibração multivariada e análise multiexponencial por meio da transformada inversa de Laplace (ILT)^[39].

De acordo com Knothe^[20], a espectroscopia de infravermelho próximo associada à Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN ^1H), utilizando calibração multivariada, pode ser utilizada para determinar o percentual de biodiesel em mistura com diesel.

A RMN é uma técnica bastante útil para a quantificação de diferentes tipos de biodiesel metílico em diesel mineral. Para isso, podem ser empregados métodos quimiométricos, mas as relações entre integrais são mais adequadas para estas determinações. Entretanto, essas quantificações apresentaram maiores desvios que os obtidos pelas relações de integrais utilizadas por Monteiro et al, concluiu Marcos R. Monteiro e colaboradores em sua pesquisa [39].

2.3.3 Determinação do teor de biodiesel por Espectrometria no Infravermelho

Por volta da década dos anos 80, o Britânico Sir William Herschel a partir de um experimento revelou-se a existência do que hoje se conhece como banda do infravermelho do espectro eletromagnético. Ao estudar o espectro da luz solar com um prisma e termômetro de bulbos escurecidos, por meio da temperatura que correspondia a cada cor, notou que ela aumentava a extremidade violeta para o vermelho do espectro, sendo superior na região do invisível ao olho humano contígua ao vermelho. Também colocou recipientes com água entre o prisma e o termômetro e observou que a temperatura era inferior àquela registrada sem água, uma consequência do fato de a água absorver parcialmente a radiação. Sendo um de seus trabalhos, um marco inicial da espectroscopia no infravermelho.

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a das micro-ondas. A porção de maior utilidade para a química orgânica apresenta números de onda situados entre 400 e 4.000 cm^{-1} , sendo conhecida como infravermelho médio. As regiões do infravermelho próximo (entre 4.000 cm^{-1} e o visível) e do infravermelho distante (entre as micro-ondas e 400 cm^{-1}) também são importantes em muitas aplicações [40].

A radiação infravermelha na faixa aproximada de 100 a 10.000 cm^{-1} converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. O processo é quantizado e o espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, porque cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças

de níveis de energia rotacional. O comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos ^[41].

As posições das bandas no espectro de infravermelho são representadas em número de onda ou em comprimento de onda. A aparência do espectro muda quando a escala é linear em número de onda ou linear em comprimento de onda. As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorbância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo decimal do inverso da transmitância.

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (1)$$

Muitas das absorções de grupos variam em uma larga faixa porque as bandas provêm de interações complexas nas moléculas. As bandas de absorção, entretanto, correspondem predominantemente a um único modo vibracional. Certas bandas de absorção, como, por exemplo, as provenientes dos modos de deformação axial de C–H, O–H e C=O, permanecem razoavelmente fixas no espectro, independentemente de possíveis interações. A posição exata da banda de absorção e as mudanças nos contornos das bandas revelam detalhes importantes da estrutura. O biodiesel e o diesel apresentam funções químicas distintas, sendo assim seus espectros de infravermelho contêm bandas distintas ^[40].

Atualmente, são especificadas pela ANP as normas EN 14078 e ABNT NBR 15568 para determinação do teor de biodiesel no diesel. Estas utilizam a espectrometria no infravermelho como técnica analítica e se diferem quanto ao modelo estatístico utilizado. A norma ABNT NBR utiliza a calibração multivariada que é de grande valia, uma vez que os espectros dos óleos vegetais e de seus respectivos ésteres são muito semelhantes, gerando sinais sobrepostos ^[42].

A espectroscopia no infravermelho é aprovada como técnica para determinação do teor de biodiesel no diesel, porém esse método apresenta um alto custo relacionado aos equipamentos utilizados e a mão de obra especializada. Dessa forma, vários estudos estão sendo desenvolvidos na tentativa de simplificar e baratear essa metodologia ^[43].

Knothe 2001b ^[20], utilizou a espectrometria no infravermelho próximo e regressão PLS para determinação do teor de biodiesel em concentrações variando de 0% a 100% v/v. O autor ressaltou a diferença encontrada nos espectros do óleo de soja e seu respectivo éster metílico.

No presente trabalho, espectroscopias de infravermelho próximo (NIR) e de ressonância magnética nuclear (RMN) foram utilizadas para determinar o nível de mistura de biodiesel em combustível diesel convencional. Várias regiões na região NIR (cerca de 6005 cm^{-1} e $4800\text{--}4600\text{ cm}^{-1}$) são adequadas para este fim. O método é rápido e fácil de usar, e não requer nenhuma alteração de hardware ao usar o mesmo instrumento para monitorar a reação de transesterificação produtora de biodiesel e determinar a qualidade do combustível biodiesel.

Estudos para determinar o percentual de biodiesel em misturas em diesel foram realizados utilizando as técnicas de PLS (Mínimos Quadrados Parciais) e PCA (Análise de Componentes Principais). Os autores concluíram que os modelos utilizados são adequados para a determinação da mistura diesel/biodiesel composto por ésteres metílicos derivados de diferentes matérias-primas ^[44].

Monteiro et al., 2008 ^[45], estudaram a determinação do teor de biodiesel por infravermelho médio, seguindo a norma EN 14078. Os resultados do estudo indicaram que as bandas situadas em 1747 cm^{-1} e 1606 cm^{-1} podem ser adequadas para os fins propostos, mostrando-se um método simples e rápido.

As concentrações de biodiesel em misturas diesel/biodiesel na faixa de 0,5 a 5% foram determinadas utilizando análise por infravermelho médio ^[46]. Os autores concluíram que a utilização de IV médio é viável para quantificar o teor de biodiesel no diesel, nas misturas com concentrações superiores.

O uso simultâneo da espectrometria no infravermelho médio e próximo foi estudado para quantificação do teor de biodiesel. Para tal, as faixas espectrais foram separadas usando a técnica de PLS. Os autores observaram que o uso simultâneo das duas técnicas apresenta grande potencial para determinação do teor de biodiesel ^[47].

De Vasconcelos et al., 2012 ^[48], também avaliaram o uso da espectrometria no infravermelho próximo para quantificar misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal. Para tal o autor fez uso de diferentes caminhos óticos e, como técnicas de regressão o PLS e regressão linear múltipla (*Multiple linear regression - MLR*). Através deste estudo foi observado que os melhores resultados obtidos foram quando utilizados caminhos ópticos de 10 e 20 mm e MLR como técnica de regressão.

2.3.3.1 Instrumentação na Espectrometria Infravermelha

Na década de 60, os instrumentos usados para a obtenção de espectros no IR eram do tipo dispersivo. Nestes, as frequências individuais da energia emitida pela fonte de radiação na região do infravermelho eram separadas através do uso de monocromadores. Estes instrumentos são baseados no uso de grades de difração e são os mais antigos tipos de monocromadores empregados na espectroscopia no infravermelho próximo. Seu desenvolvimento alavancou as pesquisas que consolidaram o uso desta região do espectro como ferramenta analítica. A principal desvantagem do uso de instrumentos dispersivos é a baixa velocidade de varredura do espectro e a precisão com respeito ao comprimento de onda, que se deteriora ao longo do tempo devido ao desgaste mecânico do instrumento. A presença de partes móveis também limita o uso destes instrumentos devido a necessidade de calibração do sistema mecânico em curtos intervalos de tempo, o que exige a atuação de um técnico ou profissional especializado ^[49].

Entretanto, no final dessa mesma década, observou-se uma mudança radical no desenvolvimento de espectrômetros infravermelhos. Até então, os equipamentos eram baseados em princípios dispersivos: presença de prismas, redes de difração, fendas, etc. A partir daí, começaram a ser progressivamente substituídos por equipamentos baseados em princípios interferométricos, propiciando uma espécie de “renascimento” do interferômetro de Michelson [28], tendência essa que se consolida já na década de 80. A descrição das funções periódicas geradas pelo interferômetro de Michelson valendo-se do método da transformada de Fourier, associada aos então modernos sistemas de computação, permitiu o surgimento da Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier (EIVTF)^[49].

É importante frisar que, diferentemente dos equipamentos dispersivos, nos quais se tem uma “varredura” de frequências individuais, nos instrumentos interferométricos cada interferograma é a somatória dos componentes de cada frequência modulada. Isso equivale dizer que cada interferograma contém toda a informação espectral dentro da região na qual o detector apresenta sensibilidade. Ainda como vantagens adicionais podem ser citadas: ausência de muitas partes móveis; eliminação de radiação espúria; o não aquecimento da amostra devido à distância da fonte e a eliminação da contribuição devida à emissão das amostras. Entretanto, são equipamentos de um elevado custo de aquisição.

O desenvolvimento de equipamentos de baixo custo, como fotômetros, a base de LEDs (*Light Emitting Diode*) comerciais, usados na quantificação de analitos, seja por absorbância, fluorescência e espectroeletroquímica estão cada vez mais comuns e sua eficiência se aproxima cada vez mais dos equipamentos de grande porte que são vendidos no mercado e que apresentam altos custos ^[50].

LEDs são diodos que emitem luz quando a eles aplicamos uma diferença de potencial. Esses dispositivos tornaram-se comerciais em 1960 ^[44] e chamam a atenção pelo baixo custo, tamanho reduzido, facilidade de manuseio e especificação da radiação emitida ^[51, 52].

A fonte de radiação mais empregada nestes espectrofotômetros é a lâmpada de filamento de tungstênio, que emite radiação na região entre 500 a 2500 nm (do visível ao NIR) ^[53].

As cubetas para amostras utilizadas nos espectrofotômetros NIR podem ser de vidro de borosilicato ou quartzo, pois ocorre pouca interferência destes materiais nessa região. Devido a isso, não existe a necessidade do uso de materiais como NaCl ou KBr que são muito sensíveis à umidade do ambiente e são empregadas em espectrofotômetros que trabalham na região do infravermelho médio. Para evitar este problema, alguns espectrofotômetros que operam no MIR utilizam matérias com ZnSe, porém o seu alto custo é o principal inconveniente ^[53].

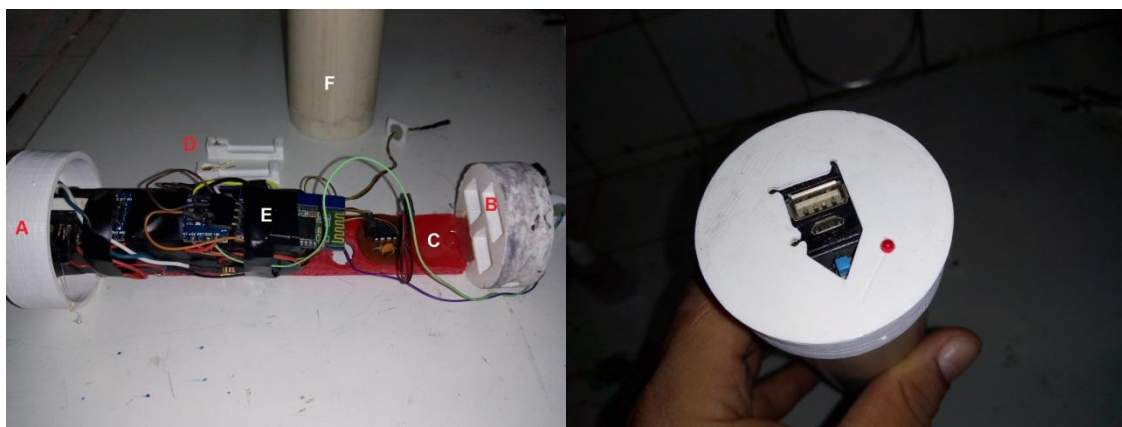
Outra característica importante que confere maior robustez aos instrumentos que trabalham nessa região é o fato de que alguns modelos podem operar sem partes ópticas móveis empregando os filtros óptico-acústicos sintonizáveis evitando assim desgaste mecânico.

Os detectores mais frequentemente utilizados são baseados em semicondutores de PbS ou InGaAs. Estes devem apresentar alta sensibilidade e alta velocidade de resposta. Quando acoplados a fontes de radiação de alta potência, como lâmpadas de tungstênio ou halógenas, esses detectores fornecem uma alta relação sinal/ruído, compensando as baixas intensidades das bandas de absorção na região do infravermelho próximo ^[53].

No Laboratório de Instrumentação e Automação em Química Analítica da UFPB, através de uma pesquisa de iniciação científica, pesquisadores desenvolveram um fotômetro NIR para monitoramento das concentrações de biodiesel em diesel, sendo esta uma metodologia inovadora, tendo em vista a ausência de publicações. A metodologia é baseada

na construção de um método alternativo, de baixo custo e de fácil manuseio, haja vista que, os métodos de referência utilizados pela ANP exigem mão de obra qualificada e equipamentos de alto custo. A figura 7 abaixo apresenta o protótipo do equipamento em desenvolvimento.

Figura 7: Detalhes do protótipo. Esquerda: conjunto interno. A) é a tampa superior; B) disco de fixação das cubetas; C) barra de suporte do conjunto; D) peças de fixação do LED e do fotodiodo; E) componentes eletrônicos e elétricos. Direita: detalhes da tampa superior.



Fonte: Autora

A espectroscopia NIR tem como vantagens o fato de não ser uma técnica destrutiva e invasiva para a amostra, ter um baixo custo de análise e pode ser aplicada em muitos campos das ciências. Mas, apesar do grande potencial analítico a técnica apresenta limitações quando se trata de matrizes complexas, como as que trazem informações referentes a alimentos e combustíveis. Esses dados geralmente possuem muitas sobreposições, o que dificulta bastante à interpretação da análise quantitativa.

Capítulo III

3. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A ANP recomenda duas metodologias para a determinação de biodiesel em diesel, a europeia EN 14078 e a ABNT NBR 15568, ambas utilizam a espectroscopia no infravermelho médio. Além destas normas, dados da literatura indicam que diferentes técnicas analíticas têm sido utilizadas com o intuito de quantificar biodiesel em diesel e de identificar adulterantes nas misturas. Por outro lado, nenhum relato foi encontrado a respeito da comparação entre as metodologias normatizadas e das mesmas com novos métodos propostos, o que poderia contribuir no sentido de consolidar o conhecimento a respeito destas metodologias, assim como de fornecer subsídios para a opção por uma ou outra.

Dentre as ferramentas analíticas disponíveis para identificação e quantificação de compostos em misturas, pode-se destacar a Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Espectrometria de Massas (CGAR-EM), a Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e do Ultravioleta (UV) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, a principal vantagem dessa técnica é a capacidade de pico e alta resolução de pico quando comparadas a outras técnicas de separação, outro benefício substancial é a redução do tempo de análise. Porém há desvantagem, pois, qualquer composto polar precisa passar por etapas de derivatização e se tornar volátil e termicamente estável antes da análise. A partir de uma pesquisa bibliográfica foi constatada poucos artigos que utilizasse esta metodologia como ferramenta para análise de misturas biodiesel: diesel.

A espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica bastante utilizada, é adequada para a quantificação de biodiesel em mistura com diesel, pois a função carbonila dos ésteres metílicos ou etílicos do biodiesel é uma banda única, fina e absorve em região distinta do espectro de infravermelho do diesel. A espectroscopia NIR tem como vantagens o fato de não ser uma técnica destrutiva e invasiva para a amostra, ter um baixo custo de análise e pode ser aplicada em muitos campos das ciências. Mas, apesar do grande potencial analítico que a técnica apresenta os espectros de amostras com matrizes complexas, como as que trazem informações referentes a alimentos e combustíveis geralmente possuem muitas sobreposições, o que dificulta bastante à interpretação da análise quantitativa.

O desenvolvimento de equipamentos portáteis para análise de amostra como essa, tem sido de muita relevância, é baseada na construção de um método alternativo, de baixo custo e de fácil manuseio, haja vista que, os métodos de referência utilizados pela ANP exigem mão de obra qualificada e equipamentos de elevada aquisição.

O método de RMN, além de ser não destrutivo, prova ser uma alternativa rápida e fácil de usar, entretanto fatores como a falta de homogeneidade do campo magnético, além de mobilidades moleculares bastante semelhantes, aumenta a dificuldade da técnica em distinguir e quantificar seus componentes individualmente.

Com tudo, podemos concluir que o método de quantificação da mistura diesel: biodiesel ainda o mais utilizado é a técnica de Espectroscopia na Região do Infravermelho, por tanto o desenvolvimento de micro controladores e portáteis desse tipo tem sido uma abordagem viável, possibilitando a realização de análises químicas em campo.

Capítulo 4

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. W. de Menezes, R.da Silva, R. Cataluña, R. J.C. Ortega. Effect of ethers and ether/ethanol additives on the physicochemical properties of diesel fuel and on engine tests. *Fuel*, 85, 815–822, (2006).
2. J. G. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 4 ed. CRC Press: Taylor & Francis Group, Boca Raton, (2006).
3. SINHA, G. Carvão no tanque. *Scientific American Brasil*, 49, 12-13 (2006).

4. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). Resolução ANP nº 42/2009. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 23 de setembro de (2018).
5. CHEVRON. Diesel Fuels Technical Review. Chevron Products Company, 1998. Disponível em: <www.chevron.com/>. Acesso em: 22 de setembro de (2018).
6. PETROBRAS. Disponível em: <www.petrobras.com.br/>. Acesso em: 23 de setembro de (2018).
7. M. Behar, Motores diesel, 4ª ed., Hemus, São Paulo, (1978).
8. Disponível em: <<http://www.biodiesel.gov.br/>> Acesso: em 11 de setembro de (2018).
9. NATIONAL BIODIESEL BOARD (NBB). Disponível em: <www.biodiesel.org/>. Acesso em: 09 setembro (2007).
10. KNOTHE, G. Historical perspectives on vegetable oil-based diesel fuels. Inform, 12, 1103-1107 (2001).
11. WANG, R. Development of Biodiesel Fuel. Taiyangneng Xuebao, 9, 434-436 (1988).
12. P. A. Z. Suarez, S. M. P. Meneghetti, Quim. Nova, vol. 30, nº 8, p. 2068-2071, (2007).
13. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/brasil/biodiesel-brasil.htm>> Acesso em: 11 de setembro de (2018).
14. NÚCLEO DE ASSUNTOS ESTRATÉGICOS DA PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA (NAE). Biocombustíveis. Cadernos NAE: nº. 2, Brasília, 2005. Disponível em: <www.nae.gov.br/cadernosnae.htm>. Acesso em: 12 de novembro de (2018).

15. SCHUCHARDT, U., SERCHELI, R., VARGAS R. M. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz. Chem. Soc., v.9, p.199-210, (1998).
16. U. Schuchardta, R. Serchelia e R. M. Vargas, J. Braz. Chem. Soc., vol. 9, nº 1, p. 199-210, (1998).
17. KNOTHE, G.; *Fuel Process. Technol*, 86, 1059, (2005).
18. Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel>>. Acesso em: 11 de novembro de (2018).
19. MEHER, L.C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10, 248-268 (2006).
20. KNOTHE, G. Rapid monitoring of transesterification and assessing biodiesel fuel quality by near-infrared spectroscopy using a fiber-optic probe. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 76, 795-800 (1999).
21. NEVES, L. C. Avaliação do Método Analítico para Quantificação do Teor de Biodiesel em Óleo Diesel Empregando a Titrimetria. Rio de Janeiro: UFRJ, (2012).
22. ABREU E SILVA. D.F. ‘Aplicação de Espectrometria de Massas com Ionização por Paper Spray na Diferenciação de Amostras de Ginsengs e Quantificação Usando Calibração Multivariada’. Belo Horizonte, Brasil: Universidade Federal de Minas Gerais, (2014).
23. DENG. J.W., Yang Y.Y. Chemical fingerprint analysis for quality assessment and control of Bansha herbal tea using paper spray mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. (2013).
24. LAMPMAN, G.M., PAVIA, D.L., Kriz, G.S. and VYVYAN, J.R., ‘Spectroscopy. International Edition’, Brooks/Cole, USA (2010).

25. Disponível em: <http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=14> Acesso em: 15 de setembro de (2018).
26. PITT, J. J. Principles and applications of liquid chromatography-mass spectrometry in clinical biochemistry. *ClinBiochem Rev* 30.1: 19-34, (2009).
27. MAURER, H. H. Systematic toxicological analysis of drugs and their metabolites by gas chromatography—mass spectrometry. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 580.1: 3-41, (1992).
28. ROSE, B.A.; ‘Gas Chromatography and Its Analytical Applications’ 84(574) (1959).
29. EUCEMAN, Gary; et al.; ‘Gas Chromatography.’ *Analytical chemistry* 78(12): 3985-96 (1994).
30. FARIAS, Rita. REZENDE, Michelle; REZENDE, Claudia; ‘Desenvolvimento e validação de metodologia de análise de misturas biodiesel:diesel utilizando cromatografia gasosa-espectrometria de massas’. Universidade Federal do Rio de Janeiro, (2007).
31. ROCHA, Daniel; BARROS, Diana.; ‘Determinação da Matéria-prima na produção do biodiesel adicionado ao diesel mineral através de monitoramento seletivo de íons’ Universidade Federal Do Amazonas. (2008).
32. TOMA, D. Análise da Qualidade de Óleos Vegetais em Sementes intactas por RMN de Baixa Resolução. 2009. 114f. Dissertação de Mestrado em Ciências – Instituto de Química, Universidade Federal de São Carlos (2009).
33. MORGENSTERN, M.; CLINE, J; MEYER, S.; CATAÇDP. S.; ‘Energy & Fuels. 20, 1350 (2006).

34. GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. G. C. 'Ressonância Magnética Nuclear: Fundamentos, Métodos e Aplicações. 2ª edição. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, (2002).
35. DALITZ, F.; CUDAJ, M.; MAIWALD, M.; GUTHAUSEN, G.; 'Process and reaction monitoring by low-field NMR spectroscopy. Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy 60, p. 52-70, (2012).
36. SILVERSTEIN, M. R.; WEBSTER, X. F.; KIEMLE, J. D.; 'David, Spectrometric Identification of Organic Compounds, 7 ed., Rio de Janeiro, editora LTC, (2006).
37. SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.. Principios de Análisis Instrumental, 50 ed., Madrid, Ed. Mc Graw Hill, (2001).
38. BRUKER, mq Relaxation Time Manual, version .1.0. Bruker Optik GmbH minispec Division Silberstreifen, Germany, 2006.
39. MONTEIRO. R . M., AMBROZIN. R. P. A., LIÃO. M. L.; 'Determinação de biodiesel em diesel mineral utilizando RMN de ^1H e métodos quimiométricos'' IQ – UNICAMP.
40. SUN, D. (Ed.). Infrared Spectroscopy: For Food Quality Analysis and Control. Academic Press, (2009).
41. SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRILL, T.C. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, (1994).
42. ZAGONEL, G.F.; PERALTA-ZAMORA, P.; RAMOS, L.P. Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR. Talanta, 63, 1021-1025 (2004).

43. CORREA, R.A.; TAVARES, M.G.O.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Determinação do teor de biodiesel em diesel. In: 1º Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel, (2006).
44. OLIVEIRA, J.S.; MONTALVÃO, R.; DAHER, L.; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C. Determination of methyl ester contents in biodiesel blends by FTIR-ATR and FTNIR spectroscopies. *Talanta* 69: p. 1278 – 1284 (2006).
45. MONTEIRO, M. R.; AMBROZIN, A. R. P.; CHINELATTO, M. A. Utilização de FT-IR para a quantificação de misturas de biodiesel e diesel mineral. *Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Águas de Lindóia* (2008).
46. GUARIEIRO, L. L. N.; PINTO, A. C.; RIBEIRO, N. M. Metodologia analítica para quantificar o teor de biodiesel na mistura biodiesel: diesel. *Química Nova*, 31 (2): 421-426, (2008).
47. GAYDOU, V; KISTER, J; KISTER, N.D Evaluation of multiblock NIR/MIR PLS predictive models to detect adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetal oil. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* (2010).
48. VASCONCELOS, F. V. C. Uso da região espectral de sobretons para determinação de teor de biodiesel e classificação de misturas diesel/biodiesel adulteradas com óleo vegetal. Departamento de Química: UFPB, abr. (2012).
49. A.A. Michelson, *Phil. Mag.*, 31, 256 (1889); 34, 280 (1892).

50. PAIVA, E. M. et al. Quantification of biodiesel and adulteration with vegetable oils in diesel/biodiesel blends using portable near-infrared spectrometer. *Fuel*, v. 160, p. 57–63, (2015).
51. BUI, D. A.; HAUSER, P. C. Analytical devices based on light-emitting diodes – a review of the state-of-the-art. *Analytica Chimica Acta*, v. 853, p. 46–58, 1 jan. (2015).
52. SILVA, M. B. Desenvolvimento de um fotômetro portátil usando LED como fotodetector e de procedimentos analíticos automáticos empregando multicomutação em fluxo. São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, (2008).
53. GAIÃO, E. N. et al, An inexpensive, portable and microcontrolled near infrared LED-photometer for screening analysis of gasoline. *Talanta*, 72: 792, (2008).